

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09115355 A**(43) Date of publication of application: **02 . 05 . 97**

(51) Int. Cl.

**H01B 12/02**  
**C01G 1/00**  
**C01G 29/00**  
**C22C 1/10**  
**C22C 5/10**  
**H01B 13/00**

(21) Application number: **07272591**(22) Date of filing: **20 . 10 . 95**(71) Applicant: **HITACHI CABLE LTD**

(72) Inventor: **SATO JUNICHI**  
**NOMOTO AKIRA**  
**NOMURA KATSUMI**

(54) **OXIDE SUPERCONDUCTING COMPOSITE MATERIAL AND ITS MANUFACTURE**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide high strength oxide superconducting composite material in which the deterioration of superconductivity characteristics is little by lessening the oxygen containing amount change rate of metal material before and after the superconducting heat treatment in oxide superconducting composite material.

**SOLUTION:** After compounding an oxide superconductor and metal material and plastic working the same, superconducting treatment is conducted. This time, the

compounding is conducted using strengthening treated dispersion strengthening type metal material, and the oxygen containing amount change rate of the metal material before and after the superconducting heat treatment is set to 100% or less. As the metal material silver base alloy containing 0.01 to 5 atom % of at least one kind of Cd, Hf, Mg, Mn, Ni, Sn, Ti, Zr is used. As the oxide superconductor a Bi group composed of Bi, Sr, Ca, and Cu is used. As the composite material tape-like wire rods are used. The compounding is conducted in a powder in tube method, a jerry roll method, and the like.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

- (19) 【発行国】日本国特許庁 ( J P )  
 (12) 【公報種別】公開特許公報 ( A )  
 (11) 【公開番号】特開平 9 - 1 1 5 3 5 5  
 (43) 【公開日】平成 9 年 ( 1 9 9 7 ) 5 月 2 日  
 (54) 【発明の名称】酸化物超電導複合材及びその製造方法  
 (51) 【国際特許分類第 6 版】

H01B 12/02 ZAA

C01G 1/00

29/00 ZAA

C22C 1/10

5/10

H01B 13/00 565

【 F I 】

H01B 12/02 ZAA

C01G 1/00 S

29/00 ZAA

C22C 1/10 B

5/10 Z

H01B 13/00 565 D

【審査請求】未請求

【請求項の数】1 0

【出願形態】○ L

【全頁数】4

(21) 【出願番号】特願平 7 - 2 7 2 5 9 1

(22) 【出願日】平成 7 年 ( 1 9 9 5 ) 1 0 月 2 0 日

(71) 【出願人】

【識別番号】0 0 0 0 0 5 1 2 0

【氏名又は名称】日立電線株式会社

【住所又は居所】東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 2 号

(72) 【発明者】

【氏名】佐藤 淳一

【住所又は居所】茨城県土浦市木田余町 3 5 5 0 番地 日立電線株式会社アドバンスリサーチセンサ内

(72) 【発明者】

【氏名】野本 明

【住所又は居所】茨城県土浦市木田余町 3 5 5 0 番地 日立電線株式会社アドバンスリサーチセンサ内

(72) 【発明者】

【氏名】野村 克己

【住所又は居所】茨城県土浦市木田余町 3 5 5 0 番地 日立電線株式会社アドバンスリサーチセンサ内

(74) 【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】松本 孝

## 【57】【要約】

【課題】超電導特性の劣化のない高強度酸化物超電導複合材を得ることにある。

【解決手段】被覆材あるいは基材として、例えばAg-Mg合金、Ag-Mg-Ni合金、Ag-Mg-Zr合金、Ag-Sn合金等の銀基合金を予め強化処理し、安定で微細な相、例えば酸化物相を均一に分散させ金属材が用いられ、銀合金中の酸素含有量の変化率が超電導化熱処理の前後において100%以下であるようにされる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】酸化物超電導体と金属材からなる酸化物超電導複合材であって、前記金属材中の酸素含有量の変化率が超電導化処理前後において100%以下であることを特徴とする酸化物超電導複合材。

【請求項2】金属材が分散強化型の銀基合金である請求項1に記載の酸化物超電導複合材。

【請求項3】銀基合金がCd、Hf、Mg、Mn、Ni、Sn、Ti、Zrのうちの少なくとも1種を0.01～5原子%の範囲で含有する銀基合金である請求項2に記載の酸化物超電導複合材。

【請求項4】主たる酸化物超伝導体が少なくともBi、Sr、Ca及びCuからなるBi系のものである請求項1ないし請求項3のいずれか1に記載の酸化物超電導複合材。

【請求項5】主たる酸化物超伝導体がBi-2212相、Bi-2223相の少なくともいずれか一方である請求項4に記載の酸化物超電導複合材。

【請求項6】複合材がテープ状の線材である請求項5に記載の酸化物超電導複合材。

【請求項7】酸化物超電導体と金属材とを複合化し、塑性加工を行った後、超電導化熱処理を行う方法において、強化処理が施された分散強化型の金属材を用いて複合化し、超電導化熱処理の前後における前記金属材の酸素含有量の変化率が100%以下にすることを特徴とする酸化物超電導複合材の製造方法。

【請求項8】分散強化型の金属材が内部酸化型の銀基合金である請求項7に記載の方法。

【請求項9】銀基合金がCd、Hf、Mg、Mn、Ni、Sn、Ti、Zrのうちの少なくとも1種を0.01～5原子%含有する銀基合金である請求項8に記載の方法。

【請求項10】複合化がパウダーインチューブ法である請求項7ないし請求項9のいずれか1に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は酸化物超電導複合材及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】酸化物超電導材の被覆材や基材としては、超電導体との反応性が少ないというところから純銀が一般に用いられている（例えば、第53回1995年度春季低温工学・超電導学会講演概要集P77）。

【0003】しかしながら、純銀は強さが非常に弱いことから、得られた酸化物超電導複合材の強さは弱く、高強度酸化物超電導複合材が待ち望まれている。

【0004】その一つの手法として、AgをAg基合金に置き換えることにより酸化物超電導材を高強度化しようという試みがなされている。例えば、強化処理されていないAg-Mg合金のパイプを用意し、そのパイプ中に酸化物超電導体の粉末を充填し、その複合材に押し出し、引抜き、スウェーjingなどの減面加工及び圧延、プレスなどのテープ状加工と、少なくとも1回以上の超電導化熱処理することによりAg-Mg合金を内部酸化させて強化することが試みられている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】前記した技術で高強度酸化物超電導複合材を作製した場合、超電導化熱処理の雰囲気中の酸素がAg基合金中の添加元素と反応して内部酸化されるので、Ag基合金は強化されるが、次のような問題がある。

【0006】(1) 雰囲気中の酸素は超電導体とも反応するために、Ag基合金の内部酸化が十分に行われなため、高強度酸化物超電導複合材が得られない。

【0007】(2) 内部酸化が行われずに残存したAg基合金中の添加元素が超電導体と反応し、得られた酸化物超電導複合材の臨界電流密度(Jc)を劣化する。

【0008】(3) Ag基合金の内部酸化に食われることによって超電導体に酸素不足を来し、得られた酸化物超電導複合材のJcが劣化する。

【0009】本発明の目的は、超電導特性の劣化のない高強度酸化物超電導複合材を得ることにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、予め強化処理が施された金属材を被覆材あるいは基材として使用し、超電導化熱処理の前後における前記金属材の酸素含有量の変化率を小さくしたことにある。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明に係る酸化物超電導複合材は、その超電導化熱処理の前後において金属材の酸素含有量の変化率が小さくなるようにされる。

【0012】このような複合材を得るために本発明では被覆材あるいは基材として、例えばAg-Mg合金、Ag-Mg-Ni合金、Ag-Mg-Zr合金、Ag-Sn合金等の銀基合金を予め強化処理し、安定で微細な相、例えば酸化物相を均一に分散させるのが用いられ、合金中の酸素含有量の変化率が超電導化熱処理の前後において100%以下であるようにされる。そうすることにより超電導化熱処理の際でも金属材中の酸素量は殆ど変化しないばかりか、安定で微細な相が酸化物超電導体と反応せず超電導特性の劣化のない、0.2%耐力が50MPa以上の高強度な酸化物超電導複合材を得ることができる。

【0013】前記のような銀基合金を得るためにAgに添加し得る元素としては前記したMg、Ni、Sn、Zrの外にCd、Mn、Ti、Hfを用いることができる。

【0014】これらの元素は粒子成長を抑制する効果があるが、その少なくとも1種の含有量が0.01原子%未満であると、高強度化の効果がなく、5原子%を越えると、酸化物超電導材との反応が著しくなり、超電導特性を大きく劣化させるので、その含有量は0.01~5原子%の範囲であることが望ましい。

【0015】強化の機構としては、分散強化のうち、酸化物分散強化（内部酸化）、酸化物以外の金属間化合物等の析出強化等特に限定されるものではない。

【0016】強化処理された金属材は酸化物超電導体と複合化され塑性加工された後、酸素を含む雰囲気中で熱処理されるが、その場合の熱処理は酸化物超電導体が超電導化される700~950℃、酸素分圧が0.01~10atmの雰囲気を採用される。

【0017】なお、被覆材あるいは基材としての金属材と酸化物超電導体との複合部材の作製方法としては、パウダーインチューブ法、ジェリーロール法、ディップコート法、ドクターブレード法、溶射法、プラズマ溶射法、

スクリーン印刷法、蒸着法、CVD法、スパッタリング法、レーザーアブレーション法等のいずれでも差支えなく、その構造としては一つの酸化物超電導材と一つの被覆材あるいは基材との組合せに限定されず、複数材及びその他の材料との組合せが採用できる。

【0018】また、酸化物超電導体の種類としては、少なくともBiを含む2212、2223相、少なくともTiを含む2212、2223、1212、1201、1223、1234相、 $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 相（ $\text{Re}=\text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ）及びHg系等が挙げられる。

【0019】なお、本発明における複合材は、線材、導体あるいはそれらを集合化、複合化した部材等をいい、その応用例としてマグネット、コイル、ケーブル、ブスバー、電流リード、磁気シールド、限流器、永久電流スイッチ等があげられる。

【0020】前記線材の形状としては丸線、平角線、テープ線、単芯線、多芯線、直状線、スパイラル状線、燃線等いずれであってもよい。

【0021】

【実施例】以下に、本発明の実施例について説明する。

【0022】（実施例）組成として $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ が得られるように $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 及び $\text{CuO}$ の各粉末を混合し、これを大気中で820℃-20時間熱処理した後、それを粉碎してBi-2212相の前駆体粉末を得た。

【0023】一方、高周波誘導溶解炉において純AgにMgとNiを添加した合金をArカガス雰囲気中で溶解・鋳造して得た材料から外径8mm、内径6mmの銀基合金パイプを作成した。その銀基合金パイプをICP分析したところ、Mgが1.7原子%、Niが1.9原子%であった。この銀基合金パイプを長さ300mmの2つに切り分け、一方をA、他方をBとして、Aのパイプのみ大気中で820℃-4時間の分散強化処理を施した。

【0024】次に、A、B双方のパイプに夫々上記した前駆体粉末をタッピング充填し、外径1mmまで伸線加工した後、圧延によって厚さ0.12mm、幅3mmのテープ状に加工した。その後、各テープ状複合材を大気中で883℃-10分保持後、5℃/時間の冷却速度で833℃まで徐冷し、更に1時間保持して炉冷した。

【0025】得られた各テープ状複合材について臨界電流密度（Jc）、0.2%耐力、超電導化熱処理前後の銀合金中の酸素量の変化を次のようにして求めた。

【0026】Jcは4.2K、0T中で直流四端子法で $1\mu\text{V}/\text{cm}$ のクライテリオン、0.2%耐力は室温での引張試験、酸素量の変化は2次イオン質量分析計(SIMS)である。その結果を表1に示す。

【0027】

【表1】

試料	Jc (A/cm <sup>2</sup> )	0.2%耐力 (MPa)	合金中の酸素量(at%)	
			超電導化前	超電導化後
A	80000	530	3.57	3.57
B	15000	280	0.01	1.50

【0028】本発明に係るの試料はJc、0.2%耐力ともに高い。またAg合金中の酸素量も超電導化熱処理の前後で変化していない。それに対し、比較例であるBの試料はJcが大幅に低下しており、0.2%耐力がAの1/2である。またAg合金中の酸素量も超電導化熱処理後に大幅に増大した。

【0029】超電導化熱処理後の試料を樹脂に埋め込み、研磨して走査型電子顕微鏡で断面を観察した。試料AにおいてはAg合金中にMg、Ni、Oが検出される微細な析出物が分散していた。この組織は超電導化熱処理前とはほぼ同じ組織であった。また酸化物超電導材中の異相は少なかった。

【0030】試料Bにおいては、Ag合金中にMg、Ni、Oが検出される微細な析出物と共に超電導体との海面付近で粗大なMg、Ni、Oが検出される相が認められた。また酸化物超電導材中にもMgやNiまたは両者を含む異相が多く認められた。すなわち、予めAg合金の分散強化処理を施すことにより、Mg、Niなどの点か元素はAg中に微細かつ安定な酸化物として均一に分散されるため、超電導化熱処理の際でもAg合金中の酸素量は変化しない。またその際、酸化物超電導体とAg中のMg、Niなどの酸化物とは反応せず、Jcは劣化しない。それに対し、比較例の場合には超電導化熱処理の際に、Ag合金中のMg、Niなどの添加物は酸素と反応し、一部はAg中で微細な酸化物となるが、そのために酸化物超電導体は酸素が不足してしまう一方、添加物の一部は酸化物超電導体と反応して異相を生成してしまう。また、前後で大きく酸素量が増加する。更にAg合金中の添加元素の一部しか酸化しないため、十分な強さが得られないことになる。

【0031】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば高強度酸化物超電導複合部材を得ることができ、

種々の用途に有用な高強度複合部材を安価に提供できる利点がある。

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-115355

(43) 公開日 平成9年(1997)5月2日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 12/02	Z A A		H 0 1 B 12/02	Z A A
C 0 1 G 1/00			C 0 1 G 1/00	S
	Z A A		29/00	Z A A
C 2 2 C 1/10			C 2 2 C 1/10	B
5/10			5/10	Z

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-272591

(22) 出願日 平成7年(1995)10月20日

(71) 出願人 000005120

日立電線株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

(72) 発明者 佐藤 淳一

茨城県土浦市木田余町3550番地 日立電線

株式会社アドバンスリサーチセンサ内

(72) 発明者 野本 明

茨城県土浦市木田余町3550番地 日立電線

株式会社アドバンスリサーチセンサ内

(72) 発明者 野村 克己

茨城県土浦市木田余町3550番地 日立電線

株式会社アドバンスリサーチセンサ内

(74) 代理人 弁理士 松本 孝

(54) 【発明の名称】 酸化物超電導複合材及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 超電導特性の劣化のない高強度酸化物超電導複合材を得ることにある。

【解決手段】 被覆材あるいは基材として、例えば A g - M g 合金、A g - M g - N i 合金、A g - M g - Z r 合金、A g - S n 合金等の銀基合金を予め強化処理し、安定で微細な相、例えば酸化物相を均一に分散させ金属材が用いられ、銀基合金中の酸素含有量の変化率が超電導化熱処理の前後において 1 0 0 % 以下であるようにされる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物超電導体と金属材からなる酸化物超電導複合材であって、前記金属材の中の酸素含有量の変化率が超電導化処理前後において100%以下であることを特徴とする酸化物超電導複合材。

【請求項2】 金属材が分散強化型の銀基合金である請求項1に記載の酸化物超電導複合材。

【請求項3】 銀基合金がCd、Hf、Mg、Mn、Ni、Sn、Ti、Zrのうちの少なくとも1種を0.01～5原子%の範囲で含有する銀基合金である請求項2に記載の酸化物超電導複合材。

【請求項4】 主たる酸化物超伝導体が少なくともBi、Sr、Ca及びCuからなるBi系のものである請求項1ないし請求項3のいずれか1に記載の酸化物超電導複合材。

【請求項5】 主たる酸化物超伝導体がBi-2212相、Bi-2223相の少なくともいずれか一方である請求項4に記載の酸化物超電導複合材。

【請求項6】 複合材がテープ状の線材である請求項5に記載の酸化物超電導複合材。

【請求項7】 酸化物超電導体と金属材とを複合化し、塑性加工を行った後、超電導化熱処理を行う方法において、強化処理が施された分散強化型の金属材を用いて複合化し、超電導化熱処理の前後における前記金属材の酸素含有量の変化率を100%以下にすることを特徴とする酸化物超電導複合材の製造方法。

【請求項8】 分散強化型の金属材が内部酸化型の銀基合金である請求項7に記載の方法。

【請求項9】 銀基合金がCd、Hf、Mg、Mn、Ni、Sn、Ti、Zrのうちの少なくとも1種を0.01～5原子%含有する銀基合金である請求項8に記載の方法。

【請求項10】 複合化がパウダーインチューブ法である請求項7ないし請求項9のいずれか1に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は酸化物超電導複合材及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 酸化物超電導材の被覆材や基材としては、超電導体との反応性が少ないところから純銀が一般に用いられている（例えば、第53回1995年度春季低温工学・超電導学会講演概要集P77）。

【0003】 しかしながら、純銀は強さが非常に弱いことから、得られた酸化物超電導複合材の強さは弱く、高強度酸化物超電導複合材が待ち望まれている。

【0004】 その一つの手法として、AgをAg基合金に置き換えることにより酸化物超電導材を高強度化しようという試みがなされている。例えば、強化処理されていないAg-Mg合金のパイプを用意し、そのパイプ中

に酸化物超電導体の粉末を充填し、その複合材に押出し、引抜き、スウェーjingなどの減面加工及び圧延、プレスなどのテープ状加工と、少なくとも1回以上の超電導化熱処理することによりAg-Mg合金を内部酸化させて強化することが試みられている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 前記した技術で高強度酸化物超電導複合材を作製した場合、超電導化熱処理の雰囲気中の酸素がAg基合金中の添加元素と反応して内部酸化されるので、Ag基合金は強化されるが、次のような問題がある。

【0006】 (1) 雰囲気中の酸素は超電導体とも反応するために、Ag基合金の内部酸化が十分に行われなため、高強度酸化物超電導複合材が得られない。

【0007】 (2) 内部酸化が行われずに残存したAg基合金中の添加元素が超電導体と反応し、得られた酸化物超電導複合材の臨界電流密度(Jc)を劣化する。

【0008】 (3) Ag基合金の内部酸化に食われることによって超電導体に酸素不足を来し、得られた酸化物超電導複合材のJcが劣化する。

【0009】 本発明の目的は、超電導特性の劣化のない高強度酸化物超電導複合材を得ることにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明の要旨は、予め強化処理が施された金属材を被覆材あるいは基材として使用し、超電導化熱処理の前後における前記金属材の酸素含有量の変化率を小さくしたことにある。

## 【0011】

【発明の実施の形態】 本発明に係る酸化物超電導複合材は、その超電導化熱処理の前後において金属材の酸素含有量の変化率が小さくなるようにされる。

【0012】 このような複合材を得るために本発明では被覆材あるいは基材として、例えばAg-Mg合金、Ag-Mg-Ni合金、Ag-Mg-Zr合金、Ag-Sn合金等の銀基合金を予め強化処理し、安定で微細な相、例えば酸化物相を均一に分散させるのが用いられ、合金中の酸素含有量の変化率が超電導化熱処理の前後において100%以下であるようにされる。そうすることにより超電導化熱処理の際でも金属材中の酸素量は殆ど変化しないばかりか、安定で微細な相が酸化物超電導体と反応せず超電導特性の劣化のない、0.2%耐力が50MPa以上の高強度な酸化物超電導複合材を得ることができる。

【0013】 前記のような銀基合金を得るためにAgに添加し得る元素としては前記したMg、Ni、Sn、Zrの外にCd、Mn、Ti、Hfを用いることができる。

【0014】 これらの元素は粒子成長を抑制する効果があるが、その少なくとも1種の含有量が0.01原子%未満であると、高強度化の効果がなく、5原子%を越え

ると、酸化物超電導材との反応が著しくなり、超電導特性を大きく劣化させるので、その含有量は0.01~5原子%の範囲であることが望ましい。

【0015】強化の機構としては、分散強化のうち、酸化物分散強化（内部酸化）、酸化物以外の金属間化合物等の析出強化等特に限定されるものではない。

【0016】強化処理された金属材は酸化物超電導体と複合化され塑性加工された後、酸素を含む雰囲気中で熱処理されるが、その場合の熱処理は酸化物超電導体が超電導化される700~950℃、酸素分圧が0.01~10atmの雰囲気が採用される。

【0017】なお、被覆材あるいは基材としての金属材と酸化物超電導体との複合部材の作製方法としては、パウダーインチューブ法、ジェリローラ法、ディップコート法、ドクターブレード法、溶射法、プラズマ溶射法、スクリーン印刷法、蒸着法、CVD法、スパッタリング法、レーザーアブレーション法等のいずれでも差支えなく、その構造としては一つの酸化物超電導材と一つの被覆材あるいは基材との組合せに限定されず、複数材及びその他の材料との組合せが採用できる。

【0018】また、酸化物超電導体の種類としては、少なくともBiを含む2212、2223相、少なくともTlを含む2212、2223、1212、1201、1223、1234相、 $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 相（ $\text{Re} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ）及びHg系等が挙げられる。

【0019】なお、本発明における複合材は、線材、導体あるいはそれらを集合化、複合化した部材等をいい、その応用例としてマグネット、コイル、ケーブル、ブスーパー、電流リード、磁気シールド、限流器、永久電流ス

イッチ等があげられる。

【0020】前記線材の形状としては丸線、平角線、テ\*

試料	Jc (A/cm <sup>2</sup> )	0.2%耐力 (MPa)	銀合金中の酸素量(at%)	
			超電導化熱処理前	超電導化熱処理後
A	80000	530	3.57	3.57
B	15000	280	0.01	1.59

【0028】本発明に係るの試料はJc、0.2%耐力ともに高い。またAg合金中の酸素量も超電導化熱処理の前後で変化していない。それに対し、比較例であるBの試料はJcが大幅に低下しており、0.2%耐力がAの1/2である。またAg合金中の酸素量も超電導化熱処理後に大幅に増大した。

【0029】超電導化熱処理後の試料を樹脂に埋め込み、研磨して走査型電子顕微鏡で断面を観察した。試料AにおいてはAg合金中にMg、Ni、Oが検出される微細な析出物が分散していた。この組織は超電導化熱処理前とほぼ同じ組織であった。また酸化物超電導材中の異相は少なかった。

\*一線、単芯線、多芯線、直状線、スパイラル状線、撚線等いずれであってもよい。

【0021】

【実施例】以下に、本発明の実施例について説明する。

【0022】（実施例）組成として $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ が得られるように $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 及びCuOの各粉末を混合し、これを大気中で820℃~20時間熱処理した後、それを粉砕してBi-2212相の前駆体粉末を得た。

【0023】一方、高周波誘導溶解炉において純AgにMgとNiを添加した合金をArカガス雰囲気中で溶解・鋳造して得た材料から外径8mm、内径6mmの銀基合金パイプを作成した。その銀基合金パイプをICP分析したところ、Mgが1.7原子%、Niが1.9原子%であった。この銀基合金パイプを長さ300mmの2つに切り分け、一方をA、他方をBとして、Aのパイプのみ大気中で820℃~4時間の分散強化処理を施した。

【0024】次に、A、B双方のパイプに夫々上記した前駆体粉末をタッピング充填し、外径1mmまで伸縮加工した後、圧延によって厚さ0.12mm、幅3mmのテープ状に加工した。その後、各テープ状複合材を大気中で833℃~10分保持後、5℃/時間の冷却速度で833℃まで徐冷し、更に1時間保持して炉冷した。

【0025】得られた各テープ状複合材について臨界電流密度(Jc)、0.2%耐力、超電導化熱処理前後の銀合金中の酸素量の変化を次のようにして求めた。

【0026】Jcは4.2K、0T中で直流四端子法で $1\mu\text{V}/\text{cm}$ のクライテリオン、0.2%耐力は室温での引張試験、酸素量の変化は2次イオン質量分析計(SIMS)である。その結果を表1に示す。

【0027】

【表1】

【0030】試料Bにおいては、Ag合金中にMg、Ni、Oが検出される微細な析出物と共に超電導体との海面付近で粗大なMg、Ni、Oが検出される相が認められた。また酸化物超電導材中にもMgやNiまたは両者を含む異相が多く認められた。すなわち、予めAg合金の分散強化処理を施すことにより、Mg、Niなどの点か元素はAg中に微細かつ安定な酸化物として均一に分散されるため、超電導化熱処理の際でもAg合金中の酸素量は変化しない。またその際、酸化物超電導体とAg中のMg、Niなどの酸化物とは反応せず、Jcは劣化しない。それに対し、比較例の場合には超電導化熱処理の際に、Ag合金中のMg、Niなどの添加物は酸素と



反応し、一部はA g 中で微細な酸化物となるが、そのために酸化物超電導体は酸素が不足してしまう一方、添加物の一部は酸化物超電導体と反応して異相を生成してしまう。また、前後で大きく酸素量が増加する。更にA g 合金中の添加元素の一部しか酸化しないため、十分な強さが得られないことになる。

\*

## \*【0031】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば高強度酸化物超電導複合部材を得ることができ、種々の用途に有用な高強度複合部材を安価に提供できる利点がある。

---

フロントページの続き(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

H 0 1 B 13/00

識別記号

5 6 5

庁内整理番号

F I

H 0 1 B 13/00

技術表示箇所

5 6 5 D

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The oxide superconductivity composite to which it is the oxide superconductivity composite which consists of oxides superconductors and metal material, and the rate of change of the oxygen content in the aforementioned metal material is characterized by being 100% or less before and after superconductivity-ized processing.

[Claim 2] The oxide superconductivity composite according to claim 1 whose metal material is a dispersion-strengthening type silver machine alloy.

[Claim 3] The oxide superconductivity composite according to claim 2 which is the silver machine alloy with which a silver machine alloy contains at least one sort in Cd, Hf, Mg, Mn, nickel, Sn, Ti, and Zr in the range of 0.01 - pentatomic %.

[Claim 4] An oxide superconductivity composite given in any 1 of the claim 1 which is the thing of Bi system which a main oxide superconductor becomes from Bi, Sr, calcium, and Cu at least, or the claims 3.

[Claim 5] The oxide superconductivity composite of Bi-2212 phase and Bi-2223 phase according to claim 4 whose main oxide superconductor is either at least.

[Claim 6] The oxide superconductivity composite according to claim 5 whose composite is a tape-like wire rod.

[Claim 7] The manufacture method of the oxide superconductivity composite characterized by composite-izing in the method of performing superconductivity-ized heat treatment, using the dispersion-strengthening type metal material to which strengthening processing was performed, and making the rate of change of the oxygen content of the aforementioned metal material before and after superconductivity-ized heat treatment 100% or less after composite-izing oxides superconductors and metal material and performing plastic working.

[Claim 8] The way according to claim 7 dispersion-strengthening type metal material is an internal oxidation type silver machine alloy.

[Claim 9] The way according to claim 8 a silver machine alloy is a silver machine alloy to carry out 0.01 - pentatomic % content about at least one sort in Cd, Hf, Mg, Mn, nickel, Sn, Ti, and Zr.

[Claim 10] A method given in any 1 of the claim 7 whose composite-ization is the powder in tube method, or the claims 9.

---

[Translation done.]

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to an oxide superconductivity composite and its manufacture method.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally virgin silver is used from the place which says that there is little reactivity with a superconductor as covering material and the base material of oxide superconductivity material (for example, the 53rd spring cryogenic engineering in the 1995 fiscal year and collection P77 of superconductivity society lecture outlines).

[0003] However, from strength of virgin silver being very weak, the strength of the obtained oxide superconductivity composite is weak, and it waits eagerly for the high intensity oxide superconductivity composite.

[0004] The attempt in which oxide superconductivity material will be high-intensity-ized by transposing Ag to Ag machine alloy as the one technique is made. For example, to prepare the pipe of the Ag-Mg alloy by which strengthening processing is not carried out, and for it to be filled up with the powder of oxides superconductors into the pipe, to extrude to the composite, to carry out internal oxidation of the Ag-Mg alloy tape-like processing of reduction-of-area processing of drawing, swaging, etc. and rolling, a press, etc. and by [ at least one / or more ] superconductivity--ization-heat-treating, and to strengthen is tried.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] the high intensity oxide superconductivity composite was produced with said technology -- a case -- superconductivity-ized heat treatment -- since the oxygen in atmosphere reacts with the alloying element in Ag machine alloy and internal oxidation is carried out, although Ag machine alloy is strengthened, there are the following problems

[0006] (1) Since internal oxidation of Ag machine alloy is not fully performed in order that a superconductor may react, as for the oxygen in atmosphere, a high intensity oxide superconductivity composite is not obtained.

[0007] (2) The alloying element in Ag machine alloy which remained without performing internal oxidation reacts with a superconductor, and deteriorates the critical current density ( $J_c$ ) of the obtained oxide superconductivity composite.

[0008] (3) When eaten by the internal oxidation of Ag machine alloy, cause the shortage of oxygen to a superconductor and  $J_c$  of the obtained oxide superconductivity composite deteriorates.

[0009] The purpose of this invention is to obtain a high intensity oxide superconductivity composite without degradation of a superconductivity property.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The summary of this invention uses the metal material to which strengthening processing was performed beforehand as covering material or a base material, and is to have made small the rate of change of the oxygen content of the aforementioned metal material before and after superconductivity-ized heat treatment.

[0011]

[Embodiments of the Invention] It is made, as for the oxide superconductivity composite concerning this invention, for the rate of change of the oxygen content of metal material to become small before and after the superconductivity-ized heat treatment.

[0012] In order to obtain such a composite, by this invention, strengthening processing of the silver

machine alloys, such as for example, a Ag-Mg alloy, a Ag-Mg-nickel alloy, a Ag-Mg-Zr alloy, and an Ag-Sn alloy, is beforehand carried out as covering material or a base material, a stable and detailed phase, for example, an oxide phase, is distributed uniformly, a thing is used, and it is made for the rate of change of the oxygen content in an alloy to be 100% or less before and after superconductivity-ized heat treatment. Proof stress can obtain the high intensity oxide superconductivity composite of 50 or more MPas by doing so 0.2% to which a phase stable [ the time of superconductivity-ized heat treatment ] in the amount of oxygen in metal material hardly changing and detailed does not react with oxides superconductors and which does not have degradation of a superconductivity property.

[0013] In order to obtain the above silver machine alloys, Cd, Mn, Ti, and Hf can be used out of Mg, nickel, Sn, and Zr which were described above as an element which can be added to Ag.

[0014] although these elements have the effect which suppresses particle growth, when there is no effect of high-intensity-izing that at least one sort of the contents are under 0.01 atom %s and 5 atom % is exceeded, a reaction with oxide superconductivity material becomes remarkable, a superconductivity property is degraded greatly, and, as for the content, it is desirable that it is the range of 0.01 - 5 atom %

[0015] Especially as a mechanism of strengthening, it is not limited [ precipitation strengthening /, such as intermetallic compounds other than oxide dispersion strengthening (internal oxidation) and an oxide, ] among dispersion strengthening.

[0016] Although it is heat-treated in the atmosphere containing oxygen after the metal material by which strengthening processing was carried out is composite-ized with oxides superconductors and being carried out plastic working, as for heat treatment in that case, the atmosphere of 0.01-10atm is adopted for 700-950 degrees C and the oxygen tension by which oxides superconductors are superconductivity-ized.

[0017] in addition, the composite with covering material or the metal material as a base material, and oxides superconductors -- as the production method of a member The powder in tube method, a Jelly roll process, a dip coating method, a doctor blade method, A spraying process, a plasma metal spray method, screen printing, a vacuum deposition, CVD, the sputtering method, Neither, such as the laser ablation method, interferes, and it is not limited to combination with one oxide superconductivity material, one covering material, or a base material as the structure, but combination with two or more material and the other materials of those can be adopted.

[0018] Moreover, as a kind of oxides superconductors, they are 2212 which contains Bi at least, 2212, 2223, 1212, 1201 and 1223 which contain Tl at least 2223 phase, 1234 phases, and ReBa<sub>2</sub> Cu<sub>3</sub> Oy. A phase (Re=Y, La, Nd, Eu, Dy, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), Hg system, etc. are mentioned.

[0019] In addition, the composite in this invention says a wire rod, a conductor, or them for grouping, the composite-ized member, and a magnet, a coil, a cable, a busbar, a current lead, magnetic shielding, a current limiter, a permanent-current switch, etc. are raised as the application.

[0020] As a configuration of the aforementioned wire rod, a wire, a straight angle line, a tape line, a single fiber line, a multicore line, \*\*\*\*\*, a spiral-like line, a stranded wire, etc. may be any.

[0021]

[Example] Below, the example of this invention is explained.

[0022] (Example) It is Bi<sub>2</sub> Sr<sub>2</sub> calcium<sub>1</sub> Cu<sub>2</sub> Ox as composition. They are Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, and CaCO<sub>3</sub> so that it may be obtained. And after mixing each powder of CuO and heat-treating this 820 degrees C in the atmosphere for -20 hours, it was ground and the precursor powder of Bi-2212 phase was obtained.

[0023] The silver machine alloy pipe with an outer diameter [ of 8mm ] and a bore of 6mm was created from the material which dissolved and cast the alloy which added Mg and nickel to pure Ag in the RF guidance fusion furnace, and obtained it in Ar KAGASU atmosphere on the other hand. When ICP analysis of the silver machine alloy pipe was carried out, Mg was 1.7 atom % and nickel was 1.9 atom %. Only the pipe of A performed 820 degree-C-4 minute-of-time powder strengthening processing in the atmosphere, having used [ carved this silver machine alloy pipe into two / with a length of 300mm /, and ] another side as B having used one side as A.

[0024] Next, after carrying out tapping restoration of the precursor powder described above, respectively and carrying out wire drawing to the pipe of both A and B to the outer diameter of 1mm, it was processed with rolling with 0.12mm [ in thickness ], and a width of face of 3mm in the shape of a tape. Then, in the atmosphere, after 883 degree-C-10-minute maintenance, it cooled slowly to 833 degrees C, and each tape-like composite was held for further 1 hour, and carried out furnace cooling with the cooling rate of 5 degrees C/hour.

[0025] It asked for change of critical current density (Jc), 0.2% proof stress, and the amount of oxygen

in the silver alloy before and behind superconductivity-ized heat treatment as follows about each obtained tape-like composite.

[0026] Jc is [ the tension test in a room temperature and the change of the amount of oxygen of the Criterion of 1microV/cm and 0.2% proof stress ] secondary ion mass spectrometers (SIMS) in a direct-current four probe method in 4.2K and 0T. The result is shown in Table 1.

[0027]

[Table 1]

試料	J c (A/cm <sup>2</sup> )	0. 2%耐力 (MPa)	銀合金中の酸素量 (at%)	
			超電導化前熱処理前	超電導化熱処理後
A	8 0 0 0 0	5 3 0	3 . 5 7	3 . 5 7
B	1 5 0 0 0	2 8 0	0 . 0 1	1 . 5 9

[0028] Jc and 0.2% proof stress of a starting-this invention sample are high. Moreover, the amount of oxygen in Ag alloy is not changing before and after superconductivity-ized heat treatment, either. As for the sample of B which is an example of comparison, Jc is falling sharply to it, and 0.2% proof stress is 1/2 of A. Moreover, the amount of oxygen in Ag alloy also increased sharply after superconductivity-ized heat treatment.

[0029] The sample after superconductivity-ized heat treatment was embedded to the resin, was ground, and the cross section was observed with the scanning electron microscope. The detailed sludge by which Mg, nickel, and O are detected in Ag alloy in Sample A was distributing. This organization was the almost same organization as superconductivity-ized heat treatment before. Moreover, there were few unusual appearances in oxide superconductivity material.

[0030] In Sample B, the phase from which Mg, big and rough nickel, and big and rough O are detected near a sea surface with a superconductor with an object by detailed \*\* by which Mg, nickel, and O are detected in Ag alloy was accepted. Moreover, many unusual appearances which contain Mg, nickel, or both also in oxide superconductivity material were accepted. Namely, since it distributes uniformly by performing dispersion-strengthening processing of Ag alloy beforehand as an oxide detailed [ the point or element of Mg, nickel, etc. ] in Ag, and stable, as for the amount of oxygen in Ag alloy, the time of superconductivity-ized heat treatment does not change, either. Moreover, in that case, oxides superconductors and oxides, such as Mg in Ag and nickel, do not react, and Jc does not deteriorate. Although additives, such as Mg in Ag alloy and nickel, react with oxygen in the case of the example of comparison and a part serves as a detailed oxide in Ag to it in the case of in the case of superconductivity-ized heat treatment, while oxides superconductors run short of oxygen for the reason, some additives will react with oxides superconductors and it will generate an unusual appearance. Moreover, the amount of oxygen increases greatly in order. Furthermore, sufficient strength will be obtained in order for a part of alloying element in Ag alloy to oxidize.

[0031]

[Effect of the Invention] According to this invention, a high intensity oxide superconductivity compound member can be obtained, and there is an advantage which can provide various uses with a useful high intensity compound member cheaply so that clearly from the above explanation.

---

[Translation done.]